

Bibliographic Information

Neutralization of polyether polyols containing basic catalysts. Nagata, Kosaburo; Sugiura, Tomio. (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Japan). Japan. Kokai (1976), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 51101099 19760907 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 75-26336 19750303. CAN 86:6112 AN 1977:6112 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 51101099	A2	19760907	JP 1975-26336	19750303
JP 56005413	B4	19810204		

Abstract

100
16

An alkylene oxide is treated with polyols in the presence of basic catalysts and the products are neutralized with surfactants having SO₃H or OSO₃H groups to give polyether polyols for urethane polymer manuf. Thus, 3900 parts propylene oxide was charged to a mixt. of 92 parts glycerol and 6 parts KOH followed by 450 parts ethylene oxide to give a polyol (I) [9082-00-2]. The I (100 parts) was treated with 8 parts dodecylbenzenesulfonic acid [27176-87-0] and dehydrated to give a product having pH 6.3 and OH no. 38.0. A polyurethane foam prepd. from the above product had mech. properties superior to those of a similar foam from I neutralized with HCl.



2 五千円
(1,000円)

特 許 願 (2) 発明特許
昭和50年3月3日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ポリエーテルポリオールポリオールの製法

2. 発明者

住所 滋賀県草津市野路町1089-3
氏名 水 田 更 三 郎

他 1 名

3. 特許出願人

住所 京都府京山区一徳野本町1番地の1
氏名 (228) 三洋化成工業株式会社
代表者 島 羽 田 照

4. 代理人

〒541
電話番号 06-203-3871
住所 大阪府東区平野町4丁目18番地
東通ビル(8階)
三洋化成工業株式会社内
氏名 (6915) 藤 原 光 彦

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
(2) 発 明 状 1通

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテルポリオールポリオールの製法

2. 特許請求の範囲

アルカリ触媒の存在下活性水素2個以上を有する化合物にアルキレンオキシドを付加させたのち、 $-SO_3H$ 基または $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤で中和することを特徴とするポリエーテルポリオールの製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエーテルポリオールの製法に関し、さらに詳しくはポリウレタンフォームの原料とするに適したポリエーテルポリオールの製法に関する。

従来のポリエーテルポリオールは活性水素を2個以上有する化合物にアルカリ触媒の存在下アルキレンオキシドを付加させて得られるもの

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-101099

④公開日 昭51.(1976) 9.7

②特願昭 40-26336

②出願日 昭50.(1975) 3. 3

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7160 4f
7160 4f

⑤日本分類

26(4)H11
26(4)H01J

⑤Int.Cl²

C08G 65/30

(以下付加物という)であるが、このものは付加物中にアルカリ触媒が残留しているためアルカリ性を示し、これを直ちにポリウレタンフォームの原料として使用することはできない。何故なら、付加物中に残留するアルカリ触媒がポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとの反応を阻害するからである。このために残留しているアルカリ触媒を中和するとか、或は除去するといったいわゆる精製が必要となる。このような精製の方法としては、例えば酢酸、リン酸などの弱酸で触媒を中和する方法があり、アルキレンオキシド付加型界面活性剤の製造においてはかなり有効である。しかしながら中和により生成した塩が付加物に十分溶解しないため付加物が混濁し、また有機ポリイソシアネートとの反応を著しく阻害するため、有機ポリイソシアネートと反応させるウレタン原料としては使用できない。また硫酸、塩酸などの弱酸で触媒を中和し、付加物に対して不溶性塩を形成させ、脱水後析出した塩を分別することによ

り除去する方法がある。しかしこの方法では生成塩の完全な除去は困難であり、広く利用されていない。さらにまた活性白土、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸マグネシウムなどの吸着剤を使用して触媒を吸着除去する方法がある。しかしこの方法では吸着剤を多く必要とし、また触媒以外に若干の主成分も吸着されるので収率が低下する。

本発明者らは上記のような面倒な触媒の除去を行なうことなく、単に中和するだけでしかも生成塩はポリエーテルポリオール中に溶解し、ポリイソシアネートとの反応を阻害しないポリウレタンフォームの製造用に適したポリエーテルポリオールを製造する方法を見出し本発明に到達した。すなわち本発明はアルカリ触媒の存在下活性水素を2個以上有する化合物にアルキレンオキシドを付加させたのち $-SO_3H$ 基または $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤で中和することの特徴とするポリエーテルポリオールの製法である。

ミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、テトラ又はヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルピペラジン、O-, m-およびp-フェニレンジアミン、2,4-および2,6-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノ-p-キシレン、トリジン、多環または縮合環芳香族ポリアミン例えば1,4-ナフチレンジアミン、1,5-ナフチレンジアミン、ベンジン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルジアミン、1,4-アントラジアミン、9,10-ジアミノフenantレン、4,4'-ジアミノアゾベンゼンなどがあげられる。上記アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、置換基を有するアルキレンエポキシドなどがあげられる。また上記アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、ナトリウ

本発明におけるポリエーテルポリオールとしては、アルカリ触媒の存在下活性水素2個以上を有する化合物（以下出発物質という）にアルキレンオキシドを付加させたのち、 $-SO_3H$ 基または $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤で残留するアルカリ触媒を中和することにより製造されるものである。上記出発物質としては例えば水、多価アルコール類、多価フェノール類、（ポリ）アミン類があげられ、多価アルコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリエタノールアミン、ソルビトール、蔗糖など、多価フェノール類としてはレゾルシン、ヒドロキノン、4,6-ジターシャリーブチルピロカチキン、2,2-ビス-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-p-(ヒドロキシフェニル)メタンなど、（ポリ）アミン類としてはアンモニア、メチルアミンのようなアルキルアミン、エチレンジア

ムメチラート、カリウムメチラート、金属ナトリウム、金属カリウムおよびトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、のような第3級アミンなどがあげられる。

本発明において出発物質にアルキレンオキシドを付加させる方法は従来公知の方法で行なえばよい。すなわち前述の出発物質にアルカリ触媒の存在下50~200℃に加熱してアルキレンオキシドを徐々に圧入して反応させる方法などでよい。

本発明において使用される $-SO_3H$ 基を含有する界面活性剤としては、直鎖又は分岐ドデシルベンゼンスルホン酸のような直鎖又は分岐アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、 α -スルホン化脂肪酸（エステル）、スルホコハク酸ジエステル、脂肪酸エステルスルホン酸、脂肪酸アミドスルホン酸、石油スルホン酸などがあげられる。また $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤としては高級アルコールの硫酸エステルがあり、該高級アルコールとしてはラウリル、セチル、

ステアシル、オレイルアルコールなどの分留天然アルコール、抹香アルコール、牛脂還元アルコール、ヤシ油還元アルコールなどの天然アルコールやチアグラアルコール、オキソアルコール、セカンダリーアルコールなどの合成アルコールが含まれる。また高級アルキルエーテル硫酸エステル（上記高級アルコールにエチレンオキサイドを付加させたものの硫酸エステル）やグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタンのような多価アルコールにアルキレンオキサイド（例えばプロピレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとの混合物）を付加させたものの硫酸エステル、オリーブ油、牛脂、ヒマシ油、抹香鯨油などのような不飽和油脂や不飽和ロウの硫酸化物、硫酸化オレイン酸（アチル）や硫酸化リシノレン酸（アチル）などのような硫酸化脂肪酸（エステル）、硫酸化オレフィン、アルキルアリールエーテル硫酸エステルなどがあげられる。

はトルエンジイソシアネート（2,4-、2,6-異性体比80：20のもの）、組ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、 α -および β -キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリ（フェニルメチレン）ポリイソシアネート、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールと過剰の上記ポリイソシアネートを反応させて得たプレポリマーなど公知のもの；触媒としてはアミン系（例えばトリエチレンジアミン）、錫系（例えばジブチル錫ジラウレート）のもの、発泡剤としては水、トリクロロモノフルオロメタンなど、添加剤としては染料、顔料、整泡剤、可塑剤、増量剤、耐炎剤、架橋剤などそれぞれ通常のものでよい。これらの原料を使用して混合、反応させる方法も公知の方法でよくたとえば全成分を同時に混合反応させる方法（一段法）、段階的に混合、反応させる方法（二段法）のいずれでもよい。

本発明の方法により、ポリウレタンフォーム

これらの二種の界面活性剤は単独でもまた混合物の形で使用することができる。これら界面活性剤のうちで好ましいのはアルキルベンゼンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、抹香アルコール硫酸エステルなどである。

本発明において $-SO_3H$ 基又は $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤によりポリエーテルポリオールを中和する方法としては、前述の公知の方法で得られたポリエーテルポリオールを攪拌しながらpHが5.5～7.5程度になるように上記界面活性剤を加え中和する方法でよい。中和する温度はとくに限定されず例えば室温から70℃である。中和を行なった後はさらに減圧下脱水すればよい。

本発明の方法で得られるポリエーテルポリオールを使用してポリウレタンフォームを製造するには通常の方法と同じでよく、触媒、発泡剤および添加剤の存在下本発明の方法で得たポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを反応させればよい。ポリイソシアネートとして

の原料に適したポリエーテルポリオールが、面倒な触媒除去作業を必要とせず、単に触媒を中和するだけで簡単に製造できる。しかも本発明の方法により得られたポリエーテルポリオールを使用して得たポリウレタンフォームは、従来の触媒除去作業を行なつて得られたポリエーテルポリオールを使用して得たポリウレタンフォームと性能を比較した場合同等である。また本発明の方法で得たポリエーテルポリオール中には中和により生成した界面活性剤（塩の形のもの）が含まれているので、ポリウレタンフォームを製造するとき生成した泡を安定化したり整えたりする所謂整泡効果をも有しており、整泡剤の使用量が少なくてもよい。

以下実施例により本発明を説明する。実施例中の部は重量部をあらわす。

実施例1

グリセリン92部に水酸化カリウム6部を触媒としてプロピレンオキサイド3900部、次いでエチレンオキサイド450部を反応させる。

(未中和ポリオール I とする。)未中和ポリオール I 100 部にドデシルベンゼンスルホン酸 8 部を加え充分に中和し脱水を行なうと pH=6.3、OH-価 38.0 の常温で均一透明なポリエーテルポリオールが得られる。(pH の測定は試料 10 g にイソプロピルアルコール 37.5 ml、水 22.5 ml からなる溶媒に溶解し、pH メーターにて測定することにより行なう。この測定方法は以下の実施例、比較例でも同じである。)

実施例 2

実施例 1 の未中和ポリオール I 1000 部に体積アルコール硫酸エステルを 6.8 部加え、充分に中和し脱水すると pH=6.5、OH-価 38.5 の常温で均一透明なポリエーテルポリオールが得られる。

比較例 1

実施例 1 の未中和ポリオール I 1000 部に塩酸で pH=6.0 位まで中和し、充分に脱水して中和塩を析出させた後、塩を濾過除去する。さらに脱水を行なうと常温で均一透明で pH=6.8

OH-価 37.5 のポリエーテルポリオールが得られた。

(物性試験)

実施例 1、実施例 2、および比較例 1 で得られたポリエーテルポリオールを使用して表 1 のような発泡処方にしたがつて発泡させフォームを作成しその物性を比較した。

表 1 発泡処方

発泡処方	1	2	3
実施例 1 のポリエーテルポリオール	100		
実施例 2 のポリエーテルポリオール		100	
比較例 1 のポリエーテルポリオール			100
水	3.0	3.0	3.0
トリエチレンジアミン	0.2	0.2	0.2
ジメチルエタノールアミン	1.0	1.0	1.0
相シフエニルメタンジイソシアネート			
トピトルエンジイソシアネートとの	39.7	39.7	39.7
20:80 (重量) の混合物			

・ 2.4-、2.6-異性体比 80:20 のもの

以下 余 白

表 2 フォーム物性

発泡処方	1	2	3
密度 (Kg/m ³)	32.1	31.5	34.4
引張強度 (Kg/cm ²)	0.52	0.50	0.44
切断伸度 (%)	100	110	95
引裂強度 (Kg/cm)	0.37	0.33	0.30
25%圧縮強度 (Kg/50in ²)	6.0	6.2	6.5
65%圧縮強度 (Kg/50in ²)	16.1	16.8	17.5
永久圧縮率 (%)	6.0	5.2	4.4
セル状態	細かい	細かい	粗い

表 2 に示すように実施例 1、実施例 2 のポリエーテルポリオールと比較例 1 のポリエーテルポリオールからのフォーム物性値はほとんど差がない。又実施例 1、実施例 2 のポリエーテルポリオールから得られるフォームは均一な気泡を有していた。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

代理人 藤 原 光 彦

6. 前記以外の発明者

住所 京都府京都市左京区一乗寺塚本町 4 5

氏名 杉 浦 富 男

住所

氏名

住所

氏名

住所

氏名